

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 728 812 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.08.1996 Patentblatt 1996/35

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 77/00, C08L 77/06**

(21) Anmeldenummer: **96101491.7**

(22) Anmeldetag: **31.01.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **08.02.1995 DE 19504058**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Fisch, Herbert, Dr.**
D-67157 Wachenheim (DE)
- **Görrissen, Heiner, Dr.**
D-67069 Ludwigshafen (DE)
- **Haberkorn, Herbert, Dr.**
D-67269 Grünstadt (DE)
- **Rieger, Jens, Dr.**
D-67069 Ludwigshafen (DE)

(54) **Thermoplastische Formmassen aus teil aromatischen und amorphen Copolyamiden**

(57) Thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 1 bis 98 Gew.-% eines teil aromatischen, teilkristallinen Copolyamids, aufgebaut aus

a₁) 30 bis 44 mol-% Einheiten, welche sich von Terephthalsäure ableiten

a₂) 6 bis 20 mol-% Einheiten, welche sich von Isophthalsäure ableiten

a₃) 43 bis 49,5 mol-% Einheiten, welche sich von Hexamethyldiamin ableiten

a₄) 0,5 bis 7 mol-% Einheiten, welche sich von aliphatischen cyclischen Diaminen mit 6 bis 30 C-Atomen ableiten,

wobei, die Molprozentage der Komponenten a₁) bis a₄) zusammen 100 % ergeben und

B) 2 bis 99 Gew.-% eines von A) verschiedenen amorphen Polyamids.

C) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes

D) 0 bis 30 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates

E) 0 bis 30 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel

wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis E) zusammen 100 % ergeben.

EP 0 728 812 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 1 bis 98 Gew.-% eines teilaromatischen, teilkristallinen Copolyamids, aufgebaut aus

a₁) 30 bis 44 mol-% Einheiten, welche sich von Terephthalsäure ableiten

a₂) 6 bis 20 mol-% Einheiten, welche sich von Isophthalsäure ableiten

a₃) 43 bis 49,5 mol-% Einheiten, welche sich von Hexamethyldiamin ableiten

a₄) 0,5 bis 7 mol-% Einheiten, welche sich von aliphatischen cyclischen Diaminen mit 6 bis 30 C-Atomen ableiten,

wobei, die Molprozentage der Komponenten a₁) bis a₄) zusammen 100 % ergeben und

B) 2 bis 99 Gew.-% eines von A) verschiedenen amorphen Polyamids,

C) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen,

D) 0 bis 30 Gew.-% eines Kautschukelastischen Polymerisates,

E) 0 bis 30 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel

wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis E) zusammen 100 % ergeben.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und sonstiger Formkörper sowie die Formkörper, die unter Verwendung dieser Formmassen als wesentliche Komponenten erhältlich sind.

Aus der EP-A 70 001 sind Polyamidmischungen auf der Basis von teilkristallinen und amorphen Copolyamiden bekannt. Die Zähigkeitseigenschaften der daraus herstellbaren Formkörper sind jedoch nicht zufriedenstellend. Nachteilig sind die hohen Zykluszeiten bei der Spritzgußverarbeitung.

Weiterhin sind aus der EP-A 73 036 schlagzähmodifizierte Polyamidmischungen bekannt, die aus teilkristallinen und amorphen Copolyamiden aufgebaut sind. Die Schlagzähmodifizierung mit Olefinpolymerisaten wirkt sich in diesen Mischungen nachteilig auf die thermische Beständigkeit bei längerer Schmelzeverweilzeit aus. Weiterhin zeigen die Mischungen eine schlechte Beständigkeit gegenüber Kühlmitteln oder auch Motorenöl, wie sie zur Kühlung bzw. Schmierung von Motoren im Automobilbereich eingesetzt werden.

Die EP-A 400 428 offenbart thermoplastische Formmassen aus teilaromatischen, teilkristallinen Copolyamiden und amorphen Polyamiden. Die Mischungen zeigen allerdings deutliche Nachteile in der Wärmeformbeständigkeit. Zusätzlich ist die Fließfähigkeit und damit die Zykluszeit bei der Spritzgußverarbeitung verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Blends aus teilaromatischen und amorphen Polyamiden zur Verfügung zu stellen, die ein verbessertes mechanisches Eigenschaftsniveau aufweisen, für hohe Dauergebrauchstemperaturen einsetzbar sind und eine gute Lösungsmittel- und Ölbeständigkeit aufweisen. Die Mischungen sollten sich durch eine bessere Fließfähigkeit und damit verbundenen kürzeren Zykluszeiten, besser verarbeiten lassen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 98, vorzugsweise 20 bis 96 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% eines teilaromatischen, teilkristallinen Copolyamids, aufgebaut aus

a₁) 30 bis 44, vorzugsweise 32 bis 40 und insbesondere 32 bis 38 mol-% Einheiten, welche sich von Terephthalsäure ableiten,

a₂) 6 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 mol-% Einheiten, welche sich von Isophthalsäure ableiten,

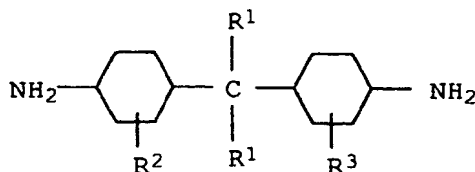
a₃) 43 bis 49,5, vorzugsweise 46 bis 48,5 und insbesondere 46,3 bis 48,2 mol-% Einheiten, welche sich von Hexamethyldiamin ableiten,

a₄) 0,5 bis 7, vorzugsweise 1,5 bis 4 und insbesondere 1,8 bis 3,7 mol-% Einheiten, welche sich von aliphatischen cyclischen Diaminen mit 6 bis 30, vorzugsweise 13 bis 29 und insbesondere 13 bis 17 C-Atomen ableiten,

wobei die Molprozentage der Komponenten a₁) bis a₄) zusammen 100 % ergeben.

Die Diamineinheiten a₃) und a₄) werden vorzugsweise äquimolar mit den Dicarbonsäureeinheiten a₁) und a₂) umgesetzt.

Geeignete Monomere a₄) sind vorzugsweise cyclische Diamine der Formel



in der

- R¹ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R² eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder Wasserstoff und
 R³ eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder Wasserstoff bedeutet.

Besonders bevorzugte Diamine a₄) sind Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, Bis(4-aminocyclohexyl)-2,2-propan und Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)-2,2-propan.

Als weitere Monomere a₄) seien 1,3- und 1,4-Cyclohexandiamin und Isophorondiamin genannt.

Neben den vorstehend beschriebenen Einheiten a₁) bis a₄) können die teilaromatischen Copolyamide A) bis zu 4, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A), an weiteren polyamidbildenden Monomeren a₅) enthalten, wie sie von anderen Polyamiden bekannt sind.

Aromatische Dicarbonsäuren a₅) weisen 8 bis 16 Kohlenstoffatome auf. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise substituierte Terephthal- und Isophthalsäuren wie 3-t-Butylisophthalsäure, mehrkernige Dicarbonsäuren, z. B. 4,4'- und 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'- und 3,3'-Diphenylmethandicarbonsäure, 4,4'- und 3,3'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 1,4- oder 2,6-Naphtalindicarbonsäure und Phenoxyterephthalsäure.

Weitere polyamidbildende Monomere a₅) können sich von Dicarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Diaminen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie von Aminocarbonsäuren bzw. entsprechenden Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten. Als geeignete Monomere dieser Typen seien hier nur Suberinsäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure als Vertreter der aliphatischen Dicarbonsäuren, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin oder Piperazin, als Vertreter der Diamine und Caprolactam, Capryllactam, Önanthlactam, ω-Aminoundecansäure und Laurinlactam als Vertreter von Lactamen bzw. Aminocarbonsäuren genannt.

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt.

Nach den meisten bekannten Verfahren (vgl. US-A 4 603 166) hergestellte teilaromatische Copolyamide weisen Triamingehalte auf, die über 0,5 Gew.-% liegen, was zu einer Verschlechterung der Produktqualität und zu Problemen bei der kontinuierlichen Herstellung führt. Als Triamin, welches diese Probleme verursacht, ist insbesondere das Dihexamethylen-triamin zu nennen, welches sich aus dem bei der Herstellung eingesetzten Hexamethyldiamin bildet.

Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt weisen bei gleicher Lösungsviskosität niedrigere Schmelzviskositäten im Vergleich zu Produkten gleicher Zusammensetzung auf, die einen höheren Triamingehalt aufweisen. Dies verbessert sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Produkteigenschaften erheblich.

Die Schmelzpunkte der teilaromatischen Copolyamide liegen im Bereich von 290°C bis 340°C, bevorzugt von 292 bis 330°C, wobei dieser Schmelzpunkt mit einer hohen Glasübergangstemperatur von in der Regel mehr als 120°C, insbesondere mehr als 130°C (im trockenen Zustand) verbunden ist.

Bei den teilaromatischen Copolyamide sollen erfindungsgemäß solche verstanden werden, die einen Kristallinitätsgrad > 30 %, bevorzugt > 35 %, und insbesondere > 40 % aufweisen.

Der Kristallinitätsgrad ist ein Maß für den Anteil an kristallinen Fragmenten im Copolyamid und wird durch Röntgenbeugung oder indirekt durch Messung von ΔH_{krist.} bestimmt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der teilaromatischen Copolyamide umgesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Geeignete Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyamide sind dem Fachmann bekannt.

Als bevorzugte Herstellweise für die Komponente A) sei der Batch-Prozeß (diskontinuierliche Herstellweise)

genannt. Dabei wird die wäßrige Monomerenlösung innerhalb 0,5 bis 3 h in einem Autoklaven auf Temperaturen von 280 - 340°C erhitzt, wobei ein Druck von 10 - 50, insbesondere 15 - 40 bar erreicht wird, der durch Entspannen von überschüssigem Wasserdampf möglichst konstant bis zu 2 h gehalten wird. Anschließend entspannt man den Autoklaven bei konstanter Temperatur innerhalb eines Zeitraumes von 0,5 - 2 h, bis man einen Enddruck von 1 bis 5 bar erreicht hat. Anschließend wird die Polymerschmelze ausgetragen, abgekühlt und granuliert.

Ein anderes bevorzugtes Verfahren erfolgt in Anlehnung an die in den EP-A 129195 und 129 196 beschriebenen Verfahren.

Gemäß diesen Verfahren wird eine wäßrige Lösung der Monomeren a₁) bis a₄) sowie gegebenenfalls a₅) mit einem Monomerengehalt von 30 bis 70, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% unter erhöhtem Druck (1 bis 10 bar) und unter gleichzeitiger Verdampfung von Wasser und Bildung eines Präpolymeren innerhalb von weniger als 60 s auf eine Temperatur von 280 bis 330°C erhitzt, anschließend werden Präpolymere und Dampf kontinuierlich getrennt, der Dampf rektifiziert und die mitgeführten Diamine zurückgeleitet. Schließlich wird das Präpolymer in eine Polykondensationszone geleitet und unter einem Überdruck von 1 bis 10 bar und einer Temperatur von 280 bis 330°C bei einer Verweilzeit von 5 - 30 min. polykondensiert. Es versteht sich von selbst, daß die Temperatur im Reaktor über dem bei dem jeweiligen Wasserdampf-Druck erforderlichen Schmelzpunkt des entstehenden Präpolymeren liegt.

Durch diese kurzen Verweilzeiten wird die Bildung von Triaminen weitgehend verhindert.

Das so erhaltene Polyamid-Präpolymere, das in der Regel eine Viskositätszahl von 40 bis 70 ml/g, bevorzugt von 40 bis 60 ml/g, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 %iger Schwefelsäure bei 25°C, aufweist, wird kontinuierlich aus der Kondensationszone entnommen.

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise leitet man das so erhaltene Polyamid-Präpolymere schmelzflüssig durch eine Austragszone unter gleichzeitiger Entfernung des in der Schmelze enthaltenen Restwassers. Geeignete Austragszonen sind beispielsweise Entgasungsextruder. Die so vom Wasser befreite Schmelze wird dann in Stränge gegossen und granuliert.

Dieses Granulat wird in fester Phase unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, z.B. von 170 bis 240°C, bis zur gewünschten Viskosität kondensiert. Für die diskontinuierliche Festphasenkondensation können z.B. Taumeltrockner, für die kontinuierliche Festphasenkondensation mit heißem Inertgas durchströmte Temperrohre verwendet werden. Bevorzugt wird die kontinuierliche Festphasenkondensation, wobei als Inertgas Stickstoff oder insbesondere überhitzter Wasserdampf, vorteilhaft der am Kopf der Kolonne anfallende Wasserdampf, verwendet wird.

Die Viskositätszahl, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 %iger Schwefelsäure bei 25°C, liegt nach der Nachkondensation in fester Phase oder den anderen vorstehend genannten Herstellverfahren im allgemeinen im Bereich von 100 bis 500 ml/g, vorzugsweise von 110 bis 200 ml/g.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen amorphe Copolyamide in einer Menge von 2 bis 99, bevorzugt 2 bis 80 und insbesondere 2 bis 50 Gew.-%.

Diese enthalten bevorzugt als wesentliche Bausteine

b₁) 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 99 Gew.-% Einheiten, die sich von Hexamethyldiamin und Isophthalsäure ableiten und

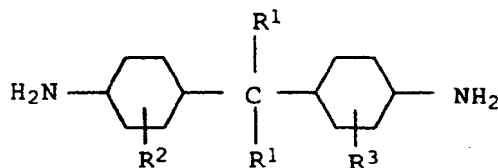
b₂) 0 bis 60, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von Hexamethyldiamin und Terephthalsäure ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren zur Herstellung der Komponente B) der erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich im allgemeinen solche mit 7 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 8 bis 14 C-Atomen. Besonders geeignet sind einkernige, in meta- oder para-Stellung Carboxylgruppen tragende Dicarbonsäuren, vor allem Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Weitere aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 4,4-Diphenylsulfondicarbonsäure. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren eingesetzt werden, wobei Mischungen aus Isophthalsäure mit Terephthalsäure bevorzugt sind.

Als geradkettige oder verzweigte aliphatische oder cycloaliphatische Diamine eignen sich im allgemeinen solche mit 4 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen. Besonders bevorzugt ist hierbei Hexamethyldiamin sowie dessen alkylsubstituierte Derivate wie 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,2,5-Trimethylhexamethyldiamin und tetramethylsubstituierte Hexamethyldiamine.

Als Diamine kommen weiterhin in Betracht: Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin 2-Methylpentamethyldiamin, 2-Methylhexamethyldiamin, 3-Methylhexamethyldiamin, 3,4-Dimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylendiamin, Nonamethyldiamin, Decamethyldiamin, Undecamethyldiamin und Dodecamethyldiamin sowie Diamine der allgemeinen Formel



in der R¹ Wasserstoff oder die Methylgruppe bedeutet und in der R² und R³ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet. Bevorzugte Alkylgruppen sind die Ethylgruppe und vor allem die Methylgruppe.

Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren Diaminen eingesetzt werden.

Die amorphen Copolyamide B) weisen eine relative Viskosität, gemessen in einer 1 vol.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C von 1,4 bis 3,4 vorzugsweise von 1,5 bis 2,8 auf.

Die Herstellung der Polyamide B) erfolgt im allgemeinen sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, vorzugsweise jedoch durch kontinuierliche Polykondensationsverfahren wie sie in den EP-A 129 195 und 129 196 beschrieben sind.

Als weiteren Bestandteil können die erfindungsgemäßen Copolyamide 0 bis 50, vorzugsweise bis 35, insbesondere 15 bis 35 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes (Komponente (C)) oder deren Mischungen enthalten.

Bevorzugte faserförmige Verstärkungsstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Polyamid (A) mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm.

Die Einarbeitung dieser Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), Kaolin (insbesondere kalzinierter Kaolin), gepulverter Quarz, Glimmer, Talkum, Feldspat und insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit.

Bevorzugte Kombinationen von Füllstoffen sind z.B. 20 Gew.-% Glasfasern mit 15 Gew.-% Wollastonit und 15 Gew.-% Glasfasern mit 15 Gew.-% Wollastonit.

Als Komponente (D) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 30, vorzugsweise bis 20 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats enthalten (oft auch als Schlagzähmodifizier oder Kautschuk bezeichnet). Bevorzugte kautschukelastische Polymerisate sind Polymerisate auf Basis von Olefinen, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

D₁) 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines α-Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen

D₂) 0 bis 50 Gew.-% eines Diens

D₃) 0 bis 45 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester,

D₄) 0 bis 40 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure

D₅) 0 bis 40 Gew.-% eines Epoxygruppen enthaltenden Monomeren,

D₆) 0 bis 5 Gew.-% sonstiger radikalisch polymerisierbaren Monomeren, mit der Maßgabe, daß die Komponente (C) kein Olefinhomopolymerisat ist.

Als erste bevorzugte Gruppe sind die sogenannten Ethylen-Propylen-(EPM)-bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke zu nennen, die vorzugsweise ein Verhältnis von Ethylen- zu Propyleneinheiten im Bereich von 40:60 bis 90:10 aufweisen.

Die Mooney-Viskositäten (MLI+4/100°C) solcher, vorzugsweise unvernetzter, EPM- bzw. EPDM-Kautschuke (Gelgehalte im allgemeinen unter 1 Gew.-%) liegen bevorzugt im Bereich von 25 bis 100, insbesondere von 35 bis 90 (gemessen am großen Rotor nach 4 Minuten Laufzeit bei 100°C nach DIN 53 523).

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

Als Dien-Monomere D₂) für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugiert Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Olefinpolymerisats.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Olefinpolymerisate sind Copolymere von α -Olefinen mit 2-8 C-Atomen, insbesondere des Ethylens, mit C₁-C₁₈-Alkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Grundsätzlich eignen sich alle primären und sekundären C₁-C₁₈-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, doch werden Ester mit 1-12 C-Atomen, insbesondere mit 2-10 C-Atomen bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-, i-Butyl- und 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt.

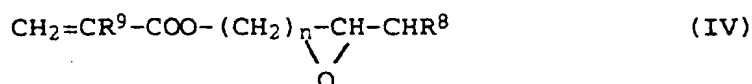
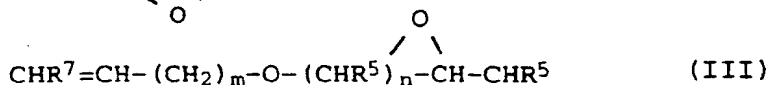
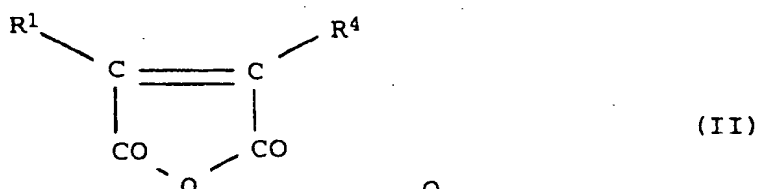
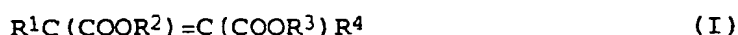
Der Anteil der Methacrylsäureester und Acrylsäureester D₃) an den Olefinpolymerisaten beträgt 0-60, vorzugsweise 10-50 und insbesondere 30-45 Gew.-%.

Anstelle der Ester D₃) oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren D₄) oder Epoxygruppen aufweisende Monomere D₅) enthalten sein.

Als Beispiele für Monomere D₄) seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride von Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre C₁-C₁₂-Alkylester der vorstehend genannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat angeführt.

Die säurefunktionellen bzw. latent säurefunktionellen Monomeren und die Epoxygruppen-enthaltenden Monomeren werden vorzugsweise durch Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formeln I-IV zum Monomerengemisch in die Olefinpolymerisate eingebaut



wobei die Reste R¹ - R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Bevorzugt für R¹ - R⁷ ist Wasserstoff, für m der Wert 0 oder 1 und für n der Wert 1. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, D₄) bzw. Alkenylglycidylether oder Vinylglycidylether D₅).

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II, III und IV sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Komponente

D₄) und Epoxygruppen-enhaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wobei Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat (als Komponente D₅) besonders bevorzugt werden.

Der Anteil der Komponenten D₄) bzw. D₅) beträgt jeweils 0,07 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 und besonders bevorzugt 0,15 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Olefinpolymerisate.

Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus

50 bis 98,9 insbesondere 60 bis 95 Gew.% Ethylen,

0,1 bis 20, insbesondere 0,15 bis 15 Gew.% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid,

1 bis 45, insbesondere 10 bis 35 Gew.% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i-Butylester.

Als sonstige Monomere D₆) kommen z.B. Vinylester und Vinylether in Betracht.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

Außer den vorstehenden bevorzugten kautschukelastischen Polymerisaten auf Basis von Olefinen eignen sich als Elastomere (D) beispielsweise Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XII. I (1961) sowie bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerisation" beschrieben wird.

Grundsätzlich können statistisch aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt.

Als Monomere für die Herstellung der Elastomeren seien Acrylate wie n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

Vorteilhaft ist die Verwendung von Emulsionspolymerisaten, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen.

Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfpfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Weiterhin können die Emulsionspolymerisate ganz oder teilweise vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können pfpfvernetzende Monomere verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren.

Beispiele für solche pfpfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfpfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an der Komponente (D) bis zu 5 Gew.%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.%, bezogen auf (D).

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere und Pfpfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren.

Die beschriebenen Elastomere (C) können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Neben den wesentlichen Komponenten A) und B) sowie gegebenenfalls C) und/oder D), können die erfindungsgemäßen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel E) enthalten. Deren Anteil beträgt im allgemeinen bis zu 30, vorzugsweise bis zu 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (E).

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 4, bevorzugt 0,5 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (2 PbCO₃ · Pb(OH)₂), Lithopone, Antimon-

weiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche π -Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Unter den Zusatzstoffen sind auch Stabilisatoren, die die Zersetzung des roten Phosphors in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff verhindern. Als Beispiele seien Verbindungen des Cadmiums, Zinks, Aluminiums, Zinns, Magnesiums, Mangans und Titans genannt. Besonders geeignete Verbindungen sind z.B. Oxide der genannten Metalle, ferner Carbonate oder Oxicarbonat, Hydroxide sowie Salze organischer oder anorganischer Säuren wie Acetate oder Phosphate bzw. Hydrogenphosphate.

Als Flammschutzmittel seien hier nur roter Phosphor und die anderen an sich für Polyamide bekannten Flammschutzmittel genannt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist es auch möglich, die Komponenten B) sowie gegebenenfalls C) bis E) schon in den Entgasungsextruder zum Präpolymeren der Komponente A) zu dosieren, wobei in diesem Fall der Entgasungsextruder üblicherweise mit geeigneten Mischelementen, wie Knetblöcken, ausgestattet ist. Anschließend wird ebenfalls als Strang extrudiert, gekühlt und granuliert.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch höhere Wärmeformbeständigkeit, gute Zähigkeit, sowie bessere Lösungsmittel- und Ölbeständigkeit aus. Insbesondere lassen sie sich problemlos thermoplastisch verarbeiten und eignen sich demgemäß zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

Beispiele

Komponente A)

Eine 60 %ige wäßrige Lösung, bestehend aus 32,2 mol-% (37,5 Gew.-%) Terephthalsäure, 17,8 mol-% (20,6 Gew.-%) Isophthalsäure, 48,1 mol-% (39,1 Gew.-%) Hexamethyldiamin und 1,9 mol-% (2,8 Gew.-%) Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan wurde aus einem beheizten Vorratsbehälter bei ca. 80°C mit einer Geschwindigkeit entsprechend einer Polyamidmenge von 5 kg/Stunde mittels einer Dosierpumpe in eine teilweise horizontal, teilweise vertikal angeordneten Röhrenverdampfer befördert. Der Verdampfer war mit einem flüssigen Wärmeträger, der eine Temperatur von 326°C hatte, bei kräftiger Umwälzung beheizt. Der Verdampfer hatte eine Länge von 3 m und einen Inhalt von 180 ml und eine wärmeübertragende Oberfläche von etwa 1300 cm². Die Verweilzeit im Verdampfer betrug 50 sec. Das aus dem Verdampfer austretende Gemisch aus Präpolymeren und Wasserdampf hatte eine Temperatur von 310°C und wurde in einem Abscheider in Wasserdampf und Schmelze getrennt. Die Schmelze verweilte im Abscheider noch 10 Minuten und wurde dann mittels einer Austragsschnecke mit Ausdampfzone in Form von Strängen ausgetragen, in

einem Wasserbad verfestigt und anschließend granuliert. Der Abscheider und die Verdampfzone wurden mittels einer Druckhalteeinrichtung, die nach der Kolonne angeordnet war, unter einem Druck von 5 bar gehalten. Der im Abscheider abgetrennte Wasserdampf wurde in eine Füllkörperkolonne mit ca. 10 theoretischen Böden geführt, in die am Kopf ca. 1 l Brüdenkondensat pro Stunde zur Erzeugung von Rücklauf aufgegeben wurden. Am Kolonnenkopf stellte sich eine Temperatur von 152°C ein, der nach dem Entspannungsventil austretende Wasserdampf wurde kondensiert und hatte einen Gehalt an Hexamethyldiamin von weniger als 0,05 Gew.-%. Als Kolonnensumpf erhielt man eine wäßrige Lösung von Hexamethyldiamin, die 80 Gew.-% Hexamethyldiamin, jeweils bezogen auf erzeugtes Polyamid enthielt. Diese Lösung wurde über eine Pumpe wieder vor dem Eintritt in den Verdampfer der Ausgangssalzlösung zugegeben.

Nach Austritt der Polymerschmelze aus dem Abscheider hatte das Polyamid eine sehr helle Eigenfarbe und eine Viskositätszahl von 48 ml/g (gemessen als 0,5 %ige Lösung bei 250°C in 96 gew.-%iger H₂SO₄ gemäß DIN 53 246).

Das Produkt wies in etwa eine Äquivalenz von Carboxyl- und Aminoendgruppen auf.

Im Austragsextruder wurde die Schmelze dann auf Normaldruck entspannt und bei einer Verweilzeit von weniger als 1 Minute praktisch nicht mehr weiter kondensiert.

Anschließend wurden die Produkte in fester Phase in einem feststehenden Temperrohr (doppelwandiges, von außen mit Öl auf Temper-Temperatur beheiztes Glasrohr von 120 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge, das mit überhitztem Wasserdampf mit 120 l/min durchströmt ist) bei 200°C diskontinuierlich auf eine Viskositätszahl von 112 ml/g getempert. Die Verweilzeit betrug 16 h. Im Verlauf dieser Temperung wurde gegebenenfalls auch ein Großteil der extrahierbaren Restmonomere vom Wasserdampf extrahiert.

Komponente A*) (zum Vergleich gemäß EP-A 400 428)

Ein teilkristallines, teilaromatisches Copolyamid aus

70 Gew.-% Einheiten, welche aus Hexamethyldiamin und Terephthalsäure aufgebaut sind und

30 Gew.-% Einheiten, welche aus ϵ -Caprolactam aufgebaut sind.

VZ = 128 ml/g

Komponente B:

Ein amorphes Copolyamid aus:

70 Gew.-% eines äquimolaren Gemisches aus Hexamethyldiamin und Isophthalsäure und

30 Gew.-% eines äquimolaren Gemisches aus Hexamethyldiamin und Terephthalsäure

wurde durch diskontinuierliche Kondensation der Komponenten in einem Autoklaven hergestellt (Kondensationstemperatur: 320°C). Die Viskositätszahl betrug 122 ml/g (gemessen als 0,5 %ige Lösung bei 25°C in 96 gew.-%iger H₂SO₄ gemäß DIN 53 246).

Komponente C:

Glasfasern mit einem mittleren Durchmesser: 10 μ m

Herstellung der Formmassen

Die Komponenten A) bzw. A*) und B) wurden auf einem Doppelschneckenextruder entsprechend den in der Tabelle eingefügten Mischungsverhältnissen bei einer Temperatur von 320°C aufgeschmolzen unter Zusatz von 35 Gew.-% Glasfasern extrudiert und granuliert.

Das Granulat wurde im Spritzguß zu Normkörpern zur Durchführung eines Zugversuches nach ISO 527 verspritzt. Gemäß ISO 527 wurden Elastizitätsmodul und Bruchspannung bestimmt. Die Schlagzähigkeit wurde gemäß ISO 179-1e U) bei 25°C bestimmt und der prozentuale Restwert nach Lagerung der Festkörper in einer 1:1 Mischung aus Glysantin® (Kühlerschutzmittel auf Basis Monoethylenglykol, BASF AG) und Wasser bei 130°C nach 500, 1000, 1500 und 2000 h. Die MVI-Messung der Materialien entsprechend den Beispielen 1*), 2 und 3 erfolgte bei 330°C/5kg Auflagegewicht, die Messungen entsprechend den Beispielen 4*), 5*) und 6*) wurden bei 305°C/5kg Auflagegewicht durchgeführt (alle Messungen entsprechend DIN-Norm 53735).

Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Beispiel	1*)	2	3	4*)	5*)	6*)
Komponente A [Gew.-%]	65	61,8	42,3	-	-	-
Komponente A*) [Gew.-%]	-	-	-	65	61,8	42,3
Komponente B [Gew.-%]	-	3,2	22,7	-	3,2	22,7
Komponente C [Gew.-%]	35	35	35	35	35	35
E-Modul [MPa]	11 400	11 100	11 560	12 000	11 600	11 200
Bruchspannung [KJ/m ²]	181	206	214	201	206	209
Kerbschlagzähigkeit [KJ/m ²]	82	85	89	77	78	81
Restkerbschlagzähigkeit [%]						
nach Lagerung						
500 h	63	71	74	39	41	37
1000 h	52	60	59	12	16	18
1500 h	41	47	44	10	12	12
2000 h	16	33	31	8	7	6
MVI [ml/10 min.]	18,3	25,2	36	19	26	34

*) zum Vergleich

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 1 bis 98 Gew.-% eines teilaromatischen, teilkristallinen Copolyamids, aufgebaut aus

a₁) 30 bis 44 mol-% Einheiten, welche sich von Terephthalsäure ableiten

a₂) 6 bis 20 mol-% Einheiten, welche sich von Isophthalsäure ableiten

a₃) 43 bis 49,5 mol-% Einheiten, welche sich von Hexamethyldiamin ableiten

a₄) 0,5 bis 7 mol-% Einheiten, welche sich von aliphatischen cyclischen Diaminen mit 6 bis 30 C-Atomen ableiten,

wobei, die Molprozentage der Komponenten a₁) bis a₄) zusammen 100 % ergeben und

B) 2 bis 99 Gew.-% eines von A) verschiedenen amorphen Polyamids,

C) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen,

D) 0 bis 30 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates,

E) 0 bis 30 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel

wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis E) zusammen 100 % ergeben.

2. Polyamidformmassen nach Anspruch 1, in denen das Copolyamid A) aufgebaut ist aus

a₁) 32 bis 40 mol-%

a₂) 10 bis 18 mol-%

a₃) 46 bis 48,5 mol-%

a₄) 1,5 bis 4 mol-%

5 3. Polyamidformmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen das aliphatische cyclische Diamin a₄) aus
Bis(4-aminocyclohexyl) methan oder
Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) methan
oder deren Mischungen aufgebaut ist.

10 4. Polyamidformmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen das Copolyamid A) einen Triamingehalt von weniger
als 0,5 Gew.-% aufweist.

5. Polyamidformmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen das Copolyamid A) einen Kristallinitätsgrad größer
30 % aufweist.

15 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente B) aus

b₁) 40 bis 100 Gew.-% Einheiten, die sich von Hexamethylendiamin und Isophthalsäure ableiten und

b₂) 0 bis 60 Gew.-% Einheiten, die sich von Hexamethylendiamin und Terephthalsäure ableiten

20 aufgebaut ist.

7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Folien,
Fasern und Formkörpern.

25 8. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 1491

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 628 602 (ATOCHEM ELF SA) 14.Dezember 1994 * das ganze Dokument *	1-8	C08L77/00 C08L77/06
Y	EP-A-0 550 308 (ATOCHEM ELF SA) 7.Juli 1993 * das ganze Dokument *	1-8	
Y	EP-A-0 408 390 (DU PONT CANADA) 16.Januar 1991 * das ganze Dokument *	1-8	
D,Y	EP-A-0 070 001 (DU PONT) 19.Januar 1983 * das ganze Dokument *	1-8	
Y	DE-A-32 00 428 (BAYER AG) 14.Juli 1983 * das ganze Dokument *	1-8	
D,Y	EP-A-0 400 428 (BASF AG) 5.Dezember 1990 * das ganze Dokument *	1-8	
D,Y	EP-A-0 073 036 (DU PONT) 2.März 1983 * das ganze Dokument *	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22.Mai 1996	Prüfer Leroy, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			